

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-200117
(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl. C08L 59/00
C08K 7/00
C08L 23/26

(21)Application number : 04-349047 (71)Applicant : POLYPLASTICS CO
(22)Date of filing : 28.12.1992 (72)Inventor : SERIZAWA HAJIME
MIYAWAKI KEIICHI

(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition capable of improving the affinity between resins of a polymer blend composed of a polyacetal resin and a polyolefinic resin and further impact resistance without impairing mechanical and thermal characteristics of the polyacetal resin.
CONSTITUTION: This polyacetal resin composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. polyacetal resin having >30mmol/kg hydroxyl group content with (B) 1-100 pts.wt. acid anhydride-modified polyolefinic resin and (C) 0-150 pts.wt. filler.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.11.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200117

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 59/00	L M P	8215-4 J		
C 08 K 7/00				
C 08 L 23/26	L D A	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全9頁)

(21)出願番号 特願平4-349047

(22)出願日 平成4年(1992)12月28日

(71)出願人 390006323
ポリプラスチックス株式会社
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 芹澤 権
静岡県三島市三恵台21-4

(72)発明者 宮脇 恵一
静岡県富士市宮下324

(74)代理人 弁理士 古谷 錠 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂
から成るポリマーブレンドの樹脂間の親和性を改良
し、ポリアセタール樹脂の機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性の改良を実現した樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 水酸基含有量が30mmol/kg以上であるポリアセタール樹脂100重量部に対して、(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1~100重量部、及び(C) 充填剤0~150重量部を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 水酸基含有量が30mmol/kg 以上であるポリアセタール樹脂100 重量部に対して、
 (B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～100 重量部、及び
 (C) 繊維状充填剤、粉粒状充填剤、板状充填剤及び中空状充填剤から選ばれる1種以上の充填剤0～150 重量部を配合して成るポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂が、ポリオレフィン系樹脂100 重量部を酸無水物0.1～30重量部で変性したものである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂とから成るポリマーブレンドの樹脂間の親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性の改良を実現した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリアセタール樹脂は、機械的、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性、成形品の寸法安定性等において優れた特性を持っており、構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等として広く使用されている。しかし、例えば家電製品のハウジングなどのように高い耐衝撃性を必要とされる部分には面衝撃強度が不十分である等の欠点を有している。この点を改善するために、例えばポリウレタンやオレフィン系エラストマー等のゴム状成分をブレンドするなどの方法が試みられてきたが、添加したエラスマー成分とポリアセタール樹脂との親和性が良くないために、単純に溶融混練しただけでは分散不良が起きたり、両樹脂間の界面結合強度が不十分な為に、ポリアセタール樹脂の優れた特性が損なわれたり、成形品の表層剥離を起こしたり、耐衝撃性が十分得られない等の欠点がある。この点を克服するために、例えばポリオレフィン樹脂にメチルメタクリレート等の極性なコモノマー成分を導入した共重合体や、反応性のグリシジル基を分子構造中に含む樹脂をポリアセタール樹脂に配合する等の改良が行われたが、ポリアセタールの耐衝撃性の改善が未だ不十分で実用化されるまでには至っていない。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等はかかる点について鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂として反応部位となる水酸基の含有量の多いポリアセタール樹脂を用い、且つこれに高い反応性を有する酸無水物基を持つポリオレフィン系樹脂を配合することで、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂との親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の優れた機械的、熱的特性

を損なうことなく耐衝撃性を付加された成形樹脂材料とすることに成功し本発明に到った。即ち本発明は、(A) 水酸基含有量が30mmol/kg 以上であるポリアセタール樹脂100 重量部に対して、(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～100 重量部、及び(C) 繊維状充填剤、粉粒状充填剤、板状充填剤及び中空状充填剤から選ばれる1種以上の充填剤0～150 重量部を配合して成るポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

【0004】以下、本発明の構成成分について説明する。本発明におけるポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン単位 (-CH₂O-) を主たる繰り返し構成単位とする高分子化合物を主成分とする熱可塑性樹脂で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサン、テトラオキサン等を通常の方法にて単独重合したもの、又はこれらの2種以上から成る共重合体、又は該单量体とエチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキサシクロブタン、1, 3-ジオキソラン等の環状エーテル、β-ブロピオラクトン、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、あるいはある種のビニル化合物等との共重合体であり、本発明ではこれらのうち、樹脂中の水酸基含有量が30mmol/kg 以上であるものを(A) 成分として使用する。例えば、下記に示す方法で製造された水酸基含有量の多いポリアセタール樹脂（以下、富水酸基ポリアセタール樹脂と称する）、及び水酸基含有量が30mmol/kg 以上であれば、該富水酸基ポリアセタール樹脂と通常のポリアセタール樹脂の混合物等であってもよく、その混合比はどんな割合でもよい。又、該ポリアセタール樹脂の分子末端の一部又は全部がエーテル結合、エステル結合等に変換されていてよい。水酸基含有量の多いポリアセタール樹脂を製造する方法としては、例えば、トリオキサンをBF₃ 等のカチオン開始剤にて重合を行う際に、水、エチレングリコール、グルセリン、グリシドール等の水酸基を含有する化合物を少量添加する方法等が好適であるが、特にこの方法に限定されるものではない。また、その重合度や分岐の有無、ホモポリマーか共重合体か、あるいはランダム、ブロック、グラフト等の共重合タイプを問わない。又、水酸基の結合部位も特に制限するものではない。本発明の効果を得るためにには、樹脂中の水酸基含有量が30mmol/kg を越えるポリアセタール樹脂であれば何れのものでも使用可能であるが、水酸基含有量が50mmol/kg 以上であると特に好ましい効果が得られる。逆に水酸基含有量が通常のポリアセタール樹脂程度（約20mmol/kg 以下）のものでは本発明所期の効果は到底得ることが出来ない。

【0005】本発明の(B) 成分は、ポリオレフィン系樹脂を酸無水物で変性した酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂である。ここで用いられるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等のα-オレフィンの単独重合体、又はこれらの二種以上から成るランダム

ム、ブロック、又はグラフト共重合体、又はこれらに1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボナジエン等の非共役ジエン、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン等の共役ジエン成分、アクリル酸、メタクリル酸等の α , β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらのビニル系化合物の誘導体等のコモノマー成分のうちの1種以上を含んで成るランダム、ブロック、又はグラフト共重合体等が挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。又、変性に使用する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水コハク酸等の不飽和カルボン酸無水物、及びこれらの誘導体から選ばれる1種以上である。その変性方法としては、ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物又はその誘導体を、溶液状態又は溶融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にこれに限定されるものではない。ここで、両成分の配合量はポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、酸無水物0.1～30重量部が適当である。酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂中の有効な酸無水物の量が少なすぎる場合にはポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂間の親和性が十分に改善されないため、本発明の効果が得られず、又、多すぎる場合にはゲル化を起こし、分散性不良や成形不良の原因になる場合がある。又、(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1～100重量部、好ましくは5～50重量部である。(B)成分の配合量の低すぎる場合には本発明所期の効果が十分に発揮されず、あまりに多い場合にはポリアセタール樹脂の特性を損なってしまう。

【0006】本発明で用いる(C)成分の充填剤は必ずしも必須の配合成分ではないが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電気的性質等の性能に優れた成形品を得るためにには配合することが好ましい。(C)成分としては目的に応じて繊維状、粉粒状、板状、又は中空状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更に、ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維状物等の無機質繊維状物質が挙げられ、特にガラス繊維又はカーボン繊維等が多用される。なお、その他芳香族ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機質繊維状物質も使用することができる。粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスピース、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、

カオリン、タルク、クレー、硅藻土、ウォラスナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、その他の炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられ、中空状充填剤としては、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン等が挙げられる。又、これら充填剤としては、その表面が有機シラン、有機ボラン、有機チタネット、ウレタン等により処理されたものも好ましく用いることができる。これらの充填剤は、1種又は2種以上を併用して使用することが可能であり、繊維状充填剤、特にガラス繊維又はカーボン繊維と、粉粒状又は板状充填剤の併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。充填剤成分(C)の添加量は、(A)成分100重量部に対して150重量部以下であり、添加量がこれより過大になると成形加工性や韌性を害し好ましくない場合がある。

【0007】本発明の組成物は、各成分を種々の方法で溶融混合することで調製される。例えば、ポリアセタール樹脂と酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂の所定量を溶融混練し、冷却した後ペレット状に切断する方法が挙げられるが、各成分の配合時期やその方法については特に限定するものではない。尚、この時に必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、光保護剤、亜磷酸塩安定剤、過酸化物分解剤、塩基性補助剤、増核剤、可塑剤、潤滑剤、帶電防止剤、難燃剤、着色剤等の添加剤を本発明の物性を損なわない範囲において任意の量を配合することが出来る。更に、本発明の組成物にはその物性を損なわない範囲に限り他の重合体を適宜配合することが可能である。

【0008】

【発明の効果】本発明の組成物は、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂の親和性を改良することにより、熱的性質や機械的強度においてはポリアセタール樹脂の優れた性質を保持しつつ、耐衝撃性を著しく改善し、更には分散樹脂の分散不良に基づく成形品の外観不良や表面剥離もなく、多くの用途が期待できる。

【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例1

水酸基含有量が80mmol/kgである(A)富水酸基ポリアセタール樹脂I 100重量部と、ポリプロピレン樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイポールJ440) 100重量部を無水マレイン酸10重量部で変性した(B)無水マレイン酸変性ポリプロピレン 20重量部とを混合し、30mm2軸押出機にて設定温度190℃、スクリュー回転数80rpmで溶融混練し、ペレット化した。次いで、該ペレットよ

り射出成形機にて試験片を成形し、下記評価を行った。また、(A) 成分の水酸基含有量を下記に示す方法で測定した。結果を表 1 に示す。

【アイソット衝撃強度】ASTM D256 に従い、ノッチ付きの衝撃強度を測定した。

【表層剥離試験】試験片表面にセロハンテープを張り付け、引き剥がした後、剥離状況を目視で評価し、剥離の見られなかったものを○で、見られたものを×とした。

【水酸基含有量】ポリアセタール樹脂中の水酸基を無水酢酸によりアセチル化し、NMR 測定によって末端基の定量を行うことにより、ポリアセタール樹脂 1 kg当たりの水酸基の量を求めた。

【0010】実施例 2～3

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンの配合量を40重量部又は80重量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 1～2

(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 I 単独、水酸基含有量 15mmol/kg のポリアセタール樹脂単独の配合にて、実施例 1 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 3

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンに代えて未変性のポリプロピレン樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 4

(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 I に代えて水酸基含有量 15mmol/kg のポリアセタール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 5

(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 I 及び(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンに代えて、水酸基含有量 15mmol/kg のポリアセタール樹脂及び未変性のポリプロピレン樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0011】実施例 4

(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 I に代えて水酸基含有量が 150mmol/kg である(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 II 100重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

実施例 5

(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 II と水酸基含有量 15mmol/kg のポリアセタール樹脂を併用した以外は実施例 4 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

実施例 6

(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 I と水酸基含有量 15mmol/kg のポリアセタール樹脂を併用した以外は実施例 4 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

示す。

比較例 6～8

実施例 4～6 において、(B) 成分として未変性のポリプロピレン樹脂を使用した場合について、同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【0012】実施例 7～9、比較例 9～12

更に(C) 成分としてガラスファイバーを配合した場合について、前記実施例及び比較例と同様に評価した。組成と評価結果を表 3 に示す。

【0013】実施例 10

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンに代えて、エチレン-プロピレン共重合体 (EPR) 100 重量部を無水マレイン酸 10 重量部で変性した(B) 無水マレイン酸変性 EPR を用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 11

更に(C) 成分としてガラスファイバーを配合した場合について、実施例 10 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

比較例 13～18

未変性 EPR を用いた場合等について、実施例 10～11 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

【0014】実施例 12～14

(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂 I 100 重量部、(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン 30 重量部及び(C) ガラスファイバー以外の充填剤 30 重量部を用いた以外は前記実施例と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 19～21

実施例 12～14 において、(A) 成分として水酸基含有量 15mmol/kg のポリアセタール樹脂を用い、(B) 成分として未変性のポリプロピレン樹脂を使用した場合について、同様に評価した。結果を表 5 に示す。

実施例 15

(C) 成分としてガラスファイバーとマイカを併用した以外は実施例 12～14 と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

比較例 22

実施例 15 において、(A) 成分として水酸基含有量 15mmol/kg のポリアセタール樹脂を用い、(B) 成分として未変性のポリプロピレン樹脂を使用した場合について、同様に評価した。結果を表 5 に示す。

【0015】

【表 1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A) 高水酸基ポリアセタール樹脂1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	
(A')ポリアセタール樹脂	重量部				100		100	100	100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン	重量部	20	40	80			20		
(B')未変性ポリプロピレン	重量部					20		20	
ポリアセタールの水酸基含有量	mmol/kg	80.0	80.0	80.0	80.0	15.0	80.0	15.0	15.0
Izod衝撃強度	kgf cm/cm	11.3	13.5	16.5	4.5	6.5	2.0	6.2	2.9
表面摩擦試験	—	○	○	○	○	○	×	×	×

【0016】

【表2】

	単位	実施例4	実施例5	実施例6	比較例6	比較例7	比較例8
(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂I	重量部		55				55
(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂II	重量部	100	65	100	65		
(A')ポリアセタール樹脂	重量部		35	45		35	45
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン	重量部	20	20	20			
(B')未変性ポリプロピレン	重量部				20	20	20
ポリアセタールの水酸基含有量	mmol/kg	150.0	102.8	50.8	150.0	102.8	50.8
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	15.6	13.9	10.6	2.1	2.3	2.5
表層剥離試験	—	○	○	×	×	×	×

【0017】

【表3】

	単位	実施例7	実施例8	実施例9	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂1	重量部	100	100	100			100	
(A') ポリアセタール樹脂	重量部				100			100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン	重量部	30	30	30				
(B') 変性ポリプロピレン	重量部						30	30
(C) ガラスファイバー	重量部	20	50	80	20	20	20	20
ポリアセタールの水酸基含有量	mmol/kg	80.0	80.0	80.0	80.0	15.0	80.0	15.0
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	18.0	22.5	25.3	7.8	8.3	3.5	3.7
表面剥離試験	—	○	○	○	○	○	×	×

【0018】

【表4】

	単位	実施例10	比較例13	比較例14	比較例15	実施例11	比較例16	比較例17	比較例18
(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂1	重量部	100	100			100	100		
(A')ポリアセタール樹脂	重量部			100	100			100	100
(B) 無水マレイン酸交性EPR	重量部	20		20		20		20	
(B')未交性EPR	重量部		20		20		20		20
(C) ガラスファイバー	重量部					20	20	20	20
ポリアセタールの水酸基含有量	mmol/kg	80.0	80.0	15.0	15.0	80.0	80.0	15.0	15.0
120d衝撃強度	kgf/cm/cm	14.1	2.0	3.1	2.6	20.1	5.7	2.6	4.6
表層剝離試験	—	○	×	×	×	○	×	×	×

【0019】

【表5】

	単位	実施例12	比較例19	実施例13	比較例20	実施例14	比較例21	実施例15	比較例22
(A) 富水酸基ポリアセタール樹脂1	重量部	100		100		100		100	
(A')ポリアセタール樹脂	重量部		100		100		100		100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン	重量部	30		30		30		30	
(B')未変性ポリプロピレン	重量部		30		30		30		30
(C) ガラスファイバー	重量部							20	20
(C) ガラスピース	重量部	30	30						
(C) マイカ	重量部			30	30			10	10
(C) ガラスバブルーン	重量部					30	30		
ポリアセタールの水酸基含有量 mmol/kg		80.0	15.0	80.0	15.0	80.0	15.0	80.0	15.0
Izod衝撃強度 kgf/cm/cm		8.7	1.1	8.9	1.1	8.5	0.9	16.6	3.2
表面粗さ試験	—	○	×	○	×	○	×	○	×